

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-169642

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月25日

B 32 B 27/32
 // B 29 C 51/14
 55/02
 B 29 K 23:00
 B 29 L 9:00

8115-4F
 7206-4F

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 積層シート

⑯ 特 願 昭61-9833

⑰ 出 願 昭61(1986)1月22日

⑱ 発 明 者 竹 内 尚 川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内
 ⑱ 発 明 者 亀 井 良 祐 川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内
 ⑱ 発 明 者 白 井 敬 二 川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内
 ⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

明 細 書

1. 発明の名称

積層シート

2. 特許請求の範囲

メルトフローレートが1.0~100 g/10分であるオレフィン系重合体を主層とし、該主層にメルトフローレートが0.01~1.0 g/10分であり、かつ1.05~2.0 倍に延伸してなるオレフィン系重合体のフィルムが積層されてなる積層シート。

産業上の利用分野

本発明は剛性が高く、しかも真空成形性が良好な積層シートに関する。さらに詳しくは、メルトフローレートが1.0~100 g/10分であるオレフィン系重合体を主層とし、該主層にメルトフローレートが0.01~1.0 g/10分であり、かつ1.05~2.0 倍に延伸してなるオレフィン系重合体のフィルムが積層されてなる積層シートに関するものであり、剛性が高く、かつ真空成形において成形時間が短く、良好に成形ができる積層シートを提供することを目的とするものである。

従来の技術

オレフィン系重合体は、加工性が良好であるのみならず、柔軟性もすぐれており、さらに剛性および硬度のごとき機械的特性もすぐれているため、工業的に生産され、多方面にわたって利用されている。

しかし、オレフィン系重合体のシートを真空成形して容器を得る分野において、真空成形時にシートを融点近傍まで加熱するため、オレフィン系重合体が結晶性ポリマーであることによって融点近傍からの急激な粘度低下でシートを重量を保持することができず、シートが垂れて良好な容器などの成形品が得られない欠点がある。そのために現状のメルトフローレートに近いオレフィン系重合体(通常メルトフローレートが1.0 g/10分以下、好適にはメルトフローレートが0.5 g/10分以下)が使用されている。また、プロピレン系重合体においては、メルトフローレートが1.0 g/10分以下のこの重合体にメルトフローレートが1.0 g/10分以下の低密度ないし高密度のエチ

レン系重合体10重量部以上を混合させて使用されている。

一方、オレフィン系重合体はメルトフローレートが高くなるにともない、剛性が高くなる性質を有している。また、オレフィン系重合体のなかでも最も剛性が高いプロピレン系重合体においては前記のごとくエチレン系重合体を配合しているために基本であるプロピレン系重合体よりも剛性が低くなり、いずれもこの分野での剛性は充分に発揮されていない。しかし、市場においてはコストダウンを目的とする剛性が高いシートが要望されているのが現状である（剛性が高ければ、製品を薄くすることができるためにコストダウンが可能である）。

これらのことから、前記のごとく、以上の方法では、オレフィン系重合体の剛性が充分に発揮することができないと云う問題がある。

発明が解決しようとする問題点

以上のことから、本発明はこれらの欠点（問題点）がなく、すなわち剛性が高く、真空成形が可能

であるばかりでなく、真空成形時間を短縮することができるシートを得ることである。

問題点を解決するための手段および作用

本発明にしたがえば、これらの問題点は、メルトフローレートが1.0~100 g/10分であるオレフィン系重合体を主層とし、該主層にメルトフローレートが0.01~1.0 g/10分であり、かつ1.05~2.0倍に延伸してなるオレフィン系重合体のフィルムが積層されてなる積層シート、

によって解決することができる。以下、本発明を具体的に説明する。

(A) 主層

本発明の主層の製造に使われるオレフィン系重合体としては、エチレンの単独重合体、プロピレンの単独重合体、炭素数が4~8の α -オレフィンの単独重合体、エチレンとプロピレンとのランダムまたはブロック共重合体ならびにエチレン/またはプロピレンとの炭素数が多くとも12個の他の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共

重合体（ α -オレフィンの共重合割合は多くとも20重量%）があげられる。

さらに、エチレンを主成分（一般には、85重量%以上、好適には70重量%以上）とする極性基を有する単量体（たとえば、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸またはそのアルキルエステル）との共重合体も好んで使用することができる。これらのオレフィン系重合体のメルトフローレート（エチレン単独重合体およびエチレンを主成分とする共重合体の場合は、JIS K7210にしたがい、条件4で測定、以下「M.I.」と云う、プロピレン単独重合体およびプロピレンを主成分とする共重合体の場合は、JIS K7210にしたがい、条件14で測定、以下「MFR」と云う）は1.0~100 g/10分であり、2.0~80 g/10分のものが望ましく、とりわけ5.0~50 g/10分のものが好適である。M.I.またはMFRが1.0 g/10分未満のオレフィン系重合体では、オレフィン系重合体特有の剛性を充分に発揮することができない。一方、100 g/10分を越えたオレフィン系重合体を使用するなら

ば、通常のシート成形法では良好なシートを得ることができない。

また、これらのオレフィン系重合体にオレフィン系重合体の分野に一般に使われている熱、光（紫外線）および酸素に対する安定剤、難燃化剤、滑剤、加工性改良剤ならびに帯電防止剤のごとき添加剤を前記の効果（特徴）をそこなわない範囲ならば添加（配合）してもよい。

さらに、これらのオレフィン系重合体に対して無機充填剤（組成物中に占める組成割合は多くとも70重量%、望ましくは80重量%以上）を配合させた組成物も好んで使用することができる。

この組成物を製造するために用いられる。無機充填剤は一般に合成樹脂およびゴムの分野において広く使われているものである。これらの無機充填剤としては、酸素および水と反応しない無機化合物であり、混練時および成形時において分解しないものが好んで用いられる。該無機充填剤としては、アルミニウム、銅、鉄、鉛およびニッケルのごとき金属、これらの金属およびマグネシウ

ム、カルシウム、バリウム、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、ケイ素、アンチモン、チタンなどの金属の酸化物、その水和物（水酸化物）、硫酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩のごとき化合物、これらの複塩ならびにこれらの混合物に大別される。これらの無機充填剤の代表例は特願昭58-124481号明細書に記載されている。これらの無機充填剤のうち、粉末状のものはその径が30ミクロン以下（好適には10ミクロン以下）のものが好ましい。また繊維状のものでは、径が1~500ミクロン（好適には1~300ミクロン）であり、長さが0.1~8mm（好適には0.1~5mm）のものが望ましい。さらに、平板状のものは径が30ミクロン以下（好適には10ミクロン以下）のものが好ましい。これらの無機充填剤のうち、特に平板状（フレーク状）のものおよび粉末状のものが好適である。

(B) オレフィン系重合体フィルム

このオレフィン系重合体フィルムを製造するために用いられるオレフィン系重合体はM.I.または

7

使用した場合に限る）、成形時間が長くなることによって経済的に問題がある。一方、2.0倍を超えたフィルムを使うならば、シートの伸びが劣り、真空成形することができない。

また、このフィルムが一軸および二軸に延伸されたもののいずれでもよく、さらに印刷されたフィルムを使用することによって美観性の良好な積層シートが得られる。

(C) 主層およびフィルムの厚さ

本発明の主層は一般にTダイ法あるいはカレンダー法によって成形することができる。厚さは通常0.01~4.5mmであり、0.02~4.0mmが好ましく、特に0.05~3.0mmが好適である。また、フィルムの厚さは主層に対して1/20ないし1/2が望ましく、とりわけ1/15ないし1/3が好適である。フィルムの厚さが主層に対して1/20未満では、真空成形時において加熱シートの垂れが大きく、良好な容器などの成形品が得られない。一方、1/2を超えるならば、オレフィン系重合体が有する剛性を充分に発揮することができな

MFRおよび延伸物であることを除き、前記の主層を製造するために使用したオレフィン系重合体である（主層の製造に使ったオレフィン系重合体と同一でもよく、異種でもよい）。このオレフィン系重合体のM.I.またはMFRは0.01~1.0g/10分であり、0.02~0.5g/10分のものが好ましく、特に0.05~0.5g/10分のものが好適である。M.I.またはMFRが0.01g/10分未満のオレフィン系重合体を用いると、フィルム成形が難しい。一方、1.0g/10分を超えたオレフィン系重合体を使うならば、後記の真空成形加熱時にシートの垂れが大きく、良好な成形品（たとえば、容器）を得ることができない。

さらに、このフィルムの延伸倍率は1.05~2.0倍であり、1.05~1.8倍のものが望ましく、とりわけ1.1~1.5倍のものが好適である。延伸倍率が1.05倍未満のフィルムを用いると、真空成形加熱時のシートの垂れはある程度防止された成形品が得られるが（ただし、オレフィン系重合体のM.I.またはMFRが0.5g/10分以下のフィルムを

8

い。

(D) 積層シートの製造および真空成形法

本発明の積層シートを製造するにはオレフィン系重合体の分野において一般に実施されているシートまたはフィルムを積層させている方法を適用すればよい。代表的な積層方法としてはドライラミネート法および押出ラミネート法があげられる。

積層シートを製造するさいの温度は、エチレン系重合体の場合では、一般には100~280℃であり、特に140~240℃が好ましい。また、プロピレン系重合体の場合では、通常130~280℃であり、とりわけ180~280℃が望ましい。

この積層シートを製造するさい、あらかじめシートおよびフィルムを前記の方法によって製造し、それらを積層させてもよい。また、主層をTダイから溶融押出してロール圧着方式で製造し、このシートに前記のフィルムを圧着ロールで積層させてもよい。

真空成形方法は以上のようにして得られたシー

ト状物を両面または片面からヒーターなどの加熱源で加熱させて半溶融状態になったところで金型側から真空に引き、金型に忠実に賦形させる方法である。そのためにオレフィン系重合体、結晶性のために融点近傍から急激に粘性が低下し、シートが大きく垂れ下がり、シート状に保持することができない。一般的には、MFRが低い樹脂か、あるいはシートの垂れ下がり防止用の樹脂を配合した樹脂組成物にして使用されている。成形温度としては、使われる樹脂の融点の近傍である。エチレン系重合体の場合は、シートの温度が100～180℃で行なわれ、特に110～140℃が好ましい。また、プロピレン系重合体では、シートの温度が120～180℃で行なわれ、とりわけ130～180℃が望ましい。

実施例および比較例

以下、実施例によって本発明をさらにくわしく説明する。

なお、実施例および比較例において、剛性（スティフネス）はASTM D-747に準拠して測定した。

11

主層を形成する第1表に示されているオレフィン系重合体またはその組成物をTダイを備えた押出機（径 80mm）を使って第1表に押出温度が示されている温度で押出しロール圧着方式でシートを製造させながら第1表に記載されているフィルムとを表面温度が70℃のロールの間を通過させてロールの熱圧力で主層を形成するシートに熱ラミネートさせ、第1表に厚さが示されているシート（幅 850mm）を製造した。このようにして得られた各シートの剛性（スティフネス）を測定した。それらの結果を第1表に示す。

また、このようにして得られた各シートを前記真空成形機を使って径が80mm、深さが70mm、容量が230ccのカップ状容器を1ショット30個取りを形成し、良好なカップ状容器が得られる成形時間（秒/ショット）を求めた。それらの結果を真空成形性（成形時間および製品判定）として第1表に示す。

（以下余白）

また、シートの真空成形機（浅野研究所社製、型式 FLV441）を使って評価した。

なお、実施例および比較例において主層およびフィルムに用いたオレフィン系重合体および無機充填剤含有組成物の種類、物性などを下記に示す。

MFRが10.0g/10分であるプロピレン単独重合体〔以下「PP(a)」と云う〕、MFRが8.0g/10分であるエチレン-プロピレンブロック共重合体（エチレン含有量 18.0重量%）70重量%および平均粒径が3ミクロンであるタルク30重量%からなる無機充填剤含有プロピレン系重合体組成物〔以下「PP(b)」と云う〕、MFRが0.3g/10分であるプロピレン単独重合体〔以下「PP(c)」と云う〕、M.I.が15.0g/10分であるエチレン系重合体〔密度 0.850g/cm³、以下「PE(1)」と云う〕およびM.I.が0.2g/10分であるエチレン系重合体〔密度 0.851g/cm³、以下「PE(2)」と云う〕を使用した。

実施例 1～6、比較例 1～8

12

第 1 表

実施例 または 比較例 番号	主原料を形成す る樹脂組成	積 層 フ ァ イ ル ム				主原料樹脂 押出温度 (℃)	シートの厚さ (mm)	シートの剛性 (ステイフネス) Kg/cm ²	真空成形性 成 形 時 間 (秒/シート)	真空成形性 ¹⁾
		樹脂組成	延伸方法	延伸倍率	フィルム 厚さ (mm)					
実施例 1	PP (a)	PP (c)	一軸	1.2	0.1	230	0.4	15,500	12	○
" 2	PP (b)	"	"	"	0.2	"	0.6	24,500	12	○
" 3	"	"	二軸	1.6	0.05	"	0.4	16,500	11	○
" 4	PE (1)	PE (2)	一軸	1.1	0.1	"	0.5	7,500	13	○
" 5	PP (b)	"	"	"	0.2	220	1.0	26,500	13	○
" 6	PP (a)	PP (c)	"	1.6	0.3	230	1.5	16,000	13	○
比較例 1	"	-	-	-	-	"	0.4	15,400	-	-
" 2	PP (c)	-	-	-	-	"	"	10,200	17	x
" 3	PP (a)	PP (c)	一軸	1.0	0.1	"	"	15,000	16	x
" 4	"	"	"	2.5	"	"	"	15,900	-	-
" 5	"	"	"	1.2	0.3	"	"	11,000	12	○
" 6	PP (b)	-	-	-	-	"	0.6	24,000	-	-
" 7	PE (1)	-	-	-	-	"	0.5	7,500	-	-
" 8	PE (2)	-	-	-	-	"	"	5,500	16	○

1) ○成形品が良好 x一部成形不良がある

なお、比較例1によつて得られたシートを真空成形するさいに垂れが大きく、成形することができなかった。また、比較例4、6および7によつて得られた各シートは真空成形することができなかった。

以上の実施例および比較例の結果から、本発明の積層シートはそれぞれオレフィン系重合体が有する剛性を充分発揮するのみならず、真空成形性が良好であり（良好な製品が得られる）、かつ成形時間を短縮することができることが明らかである。これに対し、主層の樹脂のメルトフローレート、フィルム樹脂のメルトフローレートおよび延伸倍率および主層とフィルムの厚みの比のいずれかが、本発明の範囲外では、それぞれのオレフィン系重合体が有する特有の剛性を充分に発揮することができないか、良好な真空成形製品を得ることができないか、あるいは真空成形時間が長く、真空成形性がよくないことが明白である。

発明の効果

本発明の積層シートはその製造工程を含めて下

記のごとき効果を発揮する。

- (1) 真空成形時間を短縮することができ、製造コストが安価な製品が得られる。
- (2) それぞれのオレフィン系重合体が有する剛性を充分発揮することができるために剛性が高いシートが得られ、薄肉化が可能となり、安価な製品を得ることができる。

本発明によつて得られたプラスチック容器は以上のごとき効果を発揮するため、多方面にわたつて利用することができる。代表的な用途を下記に示す。

- (1) ミート、惣菜などのトレイ類
- (2) プリン、ゼリー、冷菓、ようかん、マーガリンなどのカップ類
- (3) 菓子内装材ケース
- (4) 贈答用中仕切
- (5) 弁当容器
- (6) 各種ふた類
- (7) 自動車内装材
- (8) 家電用部品およびケース